

従来セラグラフィ用に使われている  $\text{Mg Ga}_2\text{O}_4$  :Mn の 1.6 倍の効率を有しており、第 5 図の曲線 10 に示すように低圧水銀灯における動程特性は劣化が少なく実用性が高いことがわかる。

これに対し Eu, Mn 付活  $\beta$  アルミナ ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  又は  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 蛍光体は第 5 図の曲線 (9) に示すように低圧水銀灯における動程特性は劣化が著しい。

以下本発明の実施例について述べる。

#### 実施例 1

0.7 モルの  $\text{BaCO}_3$  と 1.0 モルの  $\text{MgCO}_3$ 、8 モルの  $r - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.10 モルの  $\text{EuF}_3$ 、0.15 モルの  $\text{MnCO}_3$  を混合し還元性雰囲気中 1250℃ で 3 時間焼成し、さらにフォーミングガス中で 3 時間焼成して、得られた蛍光体は  $0.7\text{BaO}$ 、 $1.0\text{MgO}$ 、 $8\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $0.10\text{Eu}$ 、 $0.15\text{Mn}$  であり、例えば紫外線励起により強い緑色発光を示しセラグラフィ用蛍光体として有効であつた。

#### 実施例 2

2.0 モルの  $\text{BaCO}_3$ 、2.0 モルの  $\text{MgCO}_3$ 、6.0 モル

の  $r - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.10 モルの  $\text{EuF}_3$ 、0.25 モルの  $\text{MnCO}_3$  を混合し、還元性雰囲気中 1250℃ で 3 時間焼成し、更にフォーミングガス中で 3 時間焼成して得られた蛍光体は  $2.0\text{BaO} \cdot 2.0\text{MgO} \cdot 6.0\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $0.1\text{Eu}$ 、 $0.25\text{Mn}$  であり、紫外線により強い緑色発光を示し、セラグラフィ用蛍光体として有効であつた。

なお比較のため  $r - \text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 モル、 $\text{EuF}_3$  : 0.05 モル、 $\text{MnCO}_3$  : 0.15 モルを還元性雰囲気中で温度 1200℃ 3 時間焼成し、さらにフォーミングガス気流中で 1100℃ 3 時間焼成した。得られた蛍光体は発光しない。

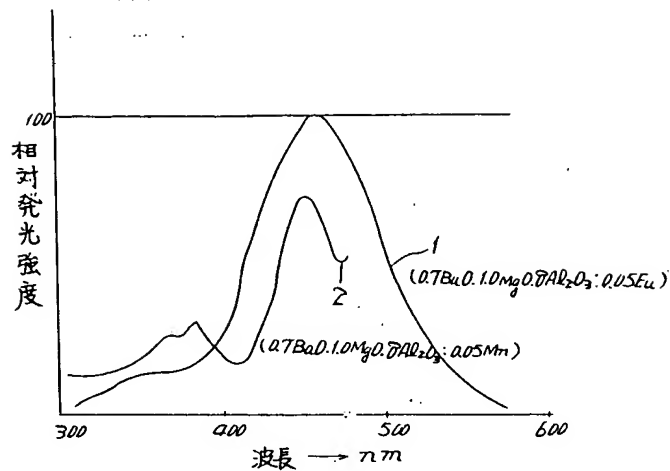
同じく比較のため  $r - \text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 モル、 $\text{EuF}_3$  : 0.025 モル、 $\text{MnCO}_3$  : 0.05 モルを還元性雰囲気中で温度 1200℃ 時間 4 時間焼成し、さらにフォーミングガス気流中で 1200℃ 3 時間焼成した。得られた蛍光体は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $0.025\text{Eu}$ 、 $0.05\text{Mn}$  であり X 線回折の結果から  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  の相の存在を確認し、ユーロビウムからマンガンへのエネルギー移動は認められなかつた。この場合 Mn のみで付活

しても紫外線励起による  $\text{Mn}^{2+}$  の緑色発光は認められない。従つて明るい蛍光体を得るには極力  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  相の入つてくるのを防がなければならない。

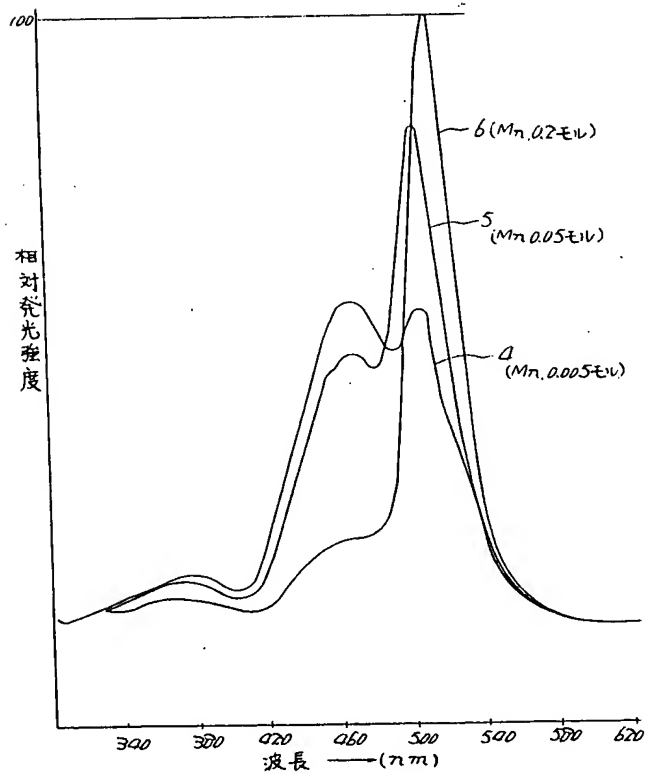
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図乃至第 5 図は本発明に係る蛍光体を説明する特性図で、第 1 図は Eu 又は Mn 単体で付活したときの発光強度特性を示す図、第 2 図は Eu のモル比一定 (0.05Eu) で Mn のモル比を変化させたときの相対発光強度を示す図、第 3 図は  $n(\text{Ba}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  :  $0.05\text{Eu}$ 、 $0.05\text{Mn}$  の  $n$  の変化による発光輝度を示す図、第 4 図は付活剤濃度による強度の変化を示す図、第 5 図は  $r$  アルミナ構造を有するものと、 $\beta$  アルミナ ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  又は  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の劣化と時間の関係を示す図である。

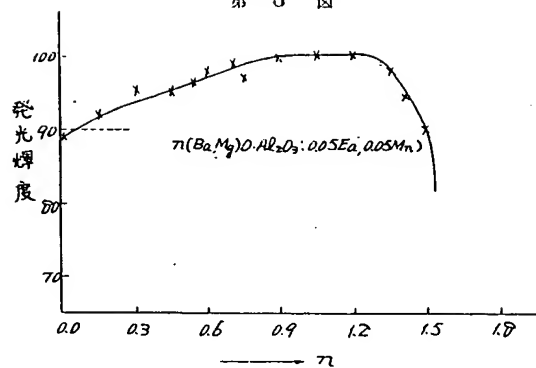
第 1 図



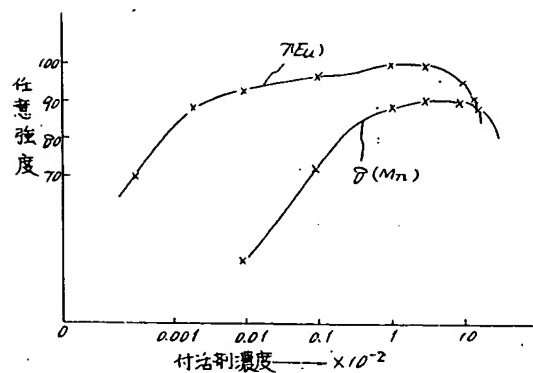
第 2 図



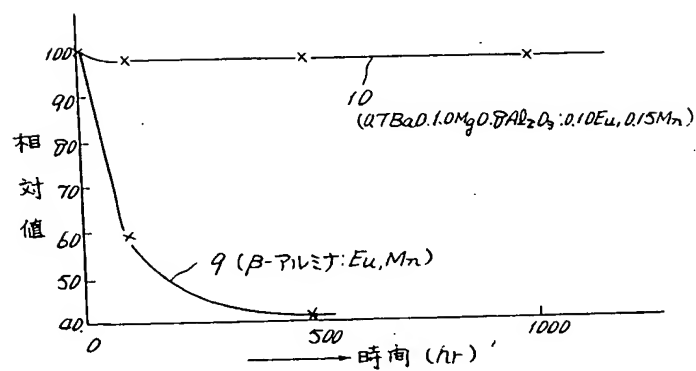
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—152883

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 K 11/465

// H 01 J 61/44

識別記号

庁内整理番号

7003—4H

6722—5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月26日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

## ⑭ アルミン酸塩蛍光体

川崎市幸区堀川町72東京芝浦電

気株式会社堀川町工場内

⑯ 特 願 昭56—55685

⑰ 発 明 者 西村俊夫

⑱ 出 願 昭47(1972)4月19日

川崎市幸区堀川町72東京芝浦電

⑲ 特 願 昭47—38701の分割

気株式会社堀川町工場内

⑳ 発 明 者 小見忠雄

㉑ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72東京芝浦電

川崎市幸区堀川町72番地

気株式会社堀川町工場内

㉒ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

㉓ 発 明 者 玉谷正昭

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 アルミン酸塩蛍光体

## 2. 特許請求の範囲

2 価の Eu と 2 価の Mn を付与した  $\text{AO}-\text{AL}_2\text{O}_3$  系蛍光体において、A は Mg と Ba とからなることを特徴とするアルミン酸塩蛍光体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子線および水銀の紫外線で励起されうる Eu<sup>2+</sup> と Mn<sup>2+</sup> で付与されたアルミン酸塩蛍光体に関する。

従来ユーロビウム(Eu)で付与されたアルファアルミナ( $\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3$ )蛍光体は知られていて電子線および水銀の254nm、365nmの紫外線で励起されて約460nmに発光ピークをもつ青白色の発光を示す。(ビー・エム・ジャッフェ; ジャーナルオブザエレクトロケミカルソサイティ116巻、629頁1969年)

またユーロビウムで付与されたベータアルミナ( $\beta\text{-AL}_2\text{O}_3$ )蛍光体も知られていて、電子線および水銀の254nm、365nmの紫外線で励起され

て約440nmに発光ピークをもつ青色の発光を示す。(アール、エル、アムスター; 第7回レアーアースリサーチコンファレンス1968年)一方マンガンを付与されたベータアルミナ、ガンマアルミナ蛍光体も知られていて、電子線によつて緑色の発光を示す。(クレイガー; サムアスペクトソブザルミネセンスオブソリッド1948年)

更にユーロビウムおよびマンガンを含むベータアルミナ蛍光体が知られている。(アール、エル、アムスター; 第7回レアーアースリサーチコンファレンス1968年)この蛍光体は、ユーロビウムの青色発光を含むと同時にユーロビウム発光エネルギーの伝達によりマンガンを有効に緑色発光せしむるものである。この発光は、セログラフィ用光源蛍光体およびカラーブラウン管用蛍光体として効率が良く考えられるが劣化がはげしく実用性にとほしい欠点を有していた。

なお上記したベータアルミナ( $\beta\text{-AL}_2\text{O}_3$ )はアルミナの一部にNa<sub>2</sub>O又はK<sub>2</sub>Oを不純物として一定

含有しているものを称している。

本発明は前記の欠点を除去した新規な蛍光体を提供するもので、2価のユーロビウムと2価のマンガンで付活したガンマーアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 構造 (スピネル構造のブロックとブロックの間に金属イオンが入る構造) を有するものであり、Eu, Mn 付活の  $\text{AO-Al}_2\text{O}_3$  系蛍光体において、AはMgとBaとからなるアルミン酸塩蛍光体として扱われる。

なお、上記蛍光体1モル当り、ユーロビウム濃度は  $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$  グラム原子、マンガンの濃度は  $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1}$  グラム原子の範囲が好適である。

即ち、本発明は、まずユーロビウムからマンガンのエネルギー移動の可能性を種々検討し、ガンマーアルミナ構造では有効に移動のおこることを予想し、試作し確認した。またマンガンの緑色発光するには、マンガンの酸素の四面体に囲まれていることが必要であることが知られているので結晶構造を検討し、ガンマーアルミナ構造では、

スピネル構造のブロックとブロックの間に金属イオンが入る配置をとるため、マンガンの、緑色発光するに充分であると予想し確認した。ペータアルミナにおいては組成が  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  であるためカリウムあるいはナトリウムが水銀放電灯中において、あるいは電子線励起において活性となつて劣化すると結論した。一方ガンマーアルミナ構造では、組成中のアルカリ土類金属あるいは亜鉛あるいはアルカリ金属の量が非常に少量存在するかあるいは全く存在しなくてもスピネル構造をとり得るため、劣化が少ないことがわかった。

さらに  $\text{Na}_2\text{O}$  または  $\text{K}_2\text{O}$  を少量かまたは含まないアルカリ土類金属等のアルミン酸塩を母体とする蛍光体例えばマンガンのみで付活したガンマーアルミナ構造を有する蛍光体は、水銀の紫外線によつて実用に耐えられるほどの緑色発光を示さないが、本発明においてユーロビウムで増感することによつて、非常に効率よく緑色発光を示す。この発光特性を第1図により説明すると、曲線(1)は

$0.7 \text{ BaO} \cdot 1.0 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.05 \text{ Eu}$  の組成の蛍光体の水銀の254nm線による発光スペクトルを示す。曲線(2)は  $0.7 \text{ BaO} \cdot 1.0 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.05 \text{ Mn}$  の組成の蛍光体の緑色発光に対する励起スペクトルを示すものである。この曲線(1)および曲線(2)によれば約440nmを中心とするユーロビウムの発光と、マンガンの吸収が有効に重なつていて、ユーロビウムからマンガンのエネルギー移動が有効になつていていることを示している。またユーロビウム濃度を一定にしてマンガンの濃度を変化させた場合の発光スペクトルの変化を縦軸に強度、横軸に波長をとつて第2図に示す。すなわち  $0.7 \text{ BaO} \cdot 1.0 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.05 \text{ Eu, Mn}$  において、マンガンの濃度が増加するにつれユーロビウムの青色発光が減り緑色発光が増加することがわかり、エネルギー伝達が行なわれていることがわかる。ここで曲線(4)、(5)、(6)はマンガンの濃度が0.005グラム原子(4)、0.05グラム原子(5)、0.2グラム原子(6)を示す。

本発明蛍光体例えば  $0.7 \text{ BaO} \cdot 1.0 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3$

を母体としユーロビウムのみで付活したときの有効輝度の濃度範囲は第4図に縦軸に任意強度、横軸に濃度をとつて示すように  $2 \times 10^{-4}$  グラム原子から  $1 \times 10^{-1}$  グラム原子である。ユーロビウムがこの値を超えると、結晶構造がガンマーアルミナ構造からずれてくることでX線回折によつて確かめられる。また  $0.7 \text{ BaO} \cdot 1.0 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3$  を母体とする蛍光体において付活剤のマンガンの濃度は  $3 \times 10^{-5}$  グラム原子から  $3 \times 10^{-1}$  グラム原子までが好適である(第4図参照)。次いで本発明蛍光体を次式  $n\text{AO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  および  $\text{Mn}$  として扱った場合におけるnの限定について述べる。第3図に前記式においてAとしてBaとMgを使用した場合のnと輝度関係を縦軸に発光輝度、横軸にnの変化をとつて示す。この第3図によりnは1.5以下(但しnは0を含まない)とすることが非常に効果が良いことがわかる。nが1.5を超えると特に  $(\text{Ba, Mg})\text{Al}_2\text{O}_3$  相が生じ発光に寄与しなくなると思われる。  $0.7 \text{ BaO} \cdot 1.0 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.1 \text{ Eu}, 0.15 \text{ Mn}$  の254nm励起の緑色発光では

<p>005J4 E/01 L03 TOKE 19.04.72 TOKYO SHIBAURA ELEC LTD *J5 6152-883 00.00.81-JP-055685 (+038701) (26.11.81) C09k-11/46 H01j-61/44 Luminescent aluminate contg. magnesium and barium - and activated by europium and magnesium di:valent ions, has longer lifetime 00.00.81 as 055685 Div.ex. 19.04.72-038701 (172NS) The fluophor has formula AO.A12O3 and is activated with Eu(2+) and Mg(2+). (A is Mg and Ba). Pref. the fluophor is activated with 0.00002-0.1 gram atom of europium and 0.003-0.3 gram atom of manganese. Pref. the fluophor has formula nAO.A12O3:Eu. Mn, n is up to 1.5. The fluophor emits green luminescence when exited with electron beams or the UV rays and shows reduced deterioration when used for xerography, colour Braun tube, etc. It has gamma-alumina structure and can readily assume spinel structure even when alkaline earth metal, <u>Zn or alkali</u> metal is present in the composition in a small amount. This accounts for the lesser susceptibility of the fluophor to deterioration. (5pp)</p>	<p>L(3-C2B) 66</p>
---	--------------------